

DOCKET NO.: 266372USOX PCT

10/525793 (#2)
BT01 Rec'd PCT/PTC 25 FEB 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Marcello NOTARI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/13027

INTERNATIONAL FILING DATE: November 20, 2003

FOR: USE OF A MIXTURE OF ESTERS OF FATTY ACIDS AS FUEL OR SOLVENT

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Italy

APPLICATION NO
MI2002A 002627

DAY/MONTH/YEAR
12 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/13027. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)



PCT/EP

Rec'd PCT/PTO

10/525793

03/13027

Mod. C.E. 147 25 FEB 2005

#2
05 FEB 2004

El 03/13027

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

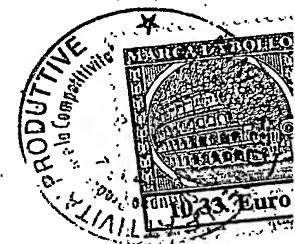
Ufficio G2

REC'D 16 FEB 2004
WIRO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. MI2002 A 002627



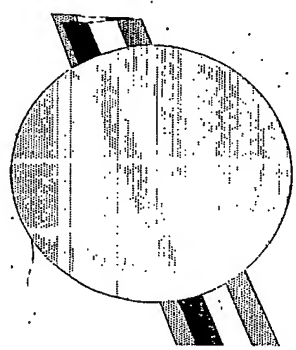
Si dichiara che l'unica copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

29 GEN. 2004

Roma, li

IL DIRIGENTE
Paola Giuliano
Dessa Paola Giuliano



Best Available Copy Best Available Copy

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione POLIMERI EUROPA S.p.A.
 Residenza BRINDISI - Via E. Fermi, 4 codice 017688609748
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CAVALIERE Giambattista e ALTRI cod. fiscale 07562850151
 denominazione studio di appartenenza ENTECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE
 via F. MARITANO n. 26 città S.DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) C101 gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

"USO DI UNA MISCELA DI ESTERI DI ACIDI GRASSI COME COMBUSTIBILE O
 COME SOLVENTE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA ____/____/____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) NOTARI Marcello 3) _____
 2) RIVETTI Franco 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) NESSUNA _____
 2) _____

SCIoglimento RISERVE
 Data N° P:



G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 124 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) 1 PROV n. tav. 100 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) 1 RIS ~~non necessario~~ riferimento procura generale
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
 Doc. 5) 1 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) 1 RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) 1 nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

_____/_____/_____
 _____/_____/_____
 _____/_____/_____
 _____/_____/_____
 confronto singole priorità
 _____/_____/_____
 _____/_____/_____

8) attestati di versamento, totale Euro 291,80. - (DUECENTONOVANTUNO/80. -) obbligatorio

COMPILATO IL 11/12/2002FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO NOIng. Giambattista CAVALIEREDEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

codice 15VERBALE DI DEPOSITO - NUMERO DI DOMANDA MI2002A 002627

Reg. A.

L'anno DUEMILADUE

DODICI

del mese di DICEMBRE

il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto al n. _____

_____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE _____

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CARTONEST

Best Available Copy

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRELIMINARE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 002627

REG. A

DATA DI DEPOSITO

12/12/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

"USO DI UNA MISCELA DI ESTERI DI ACIDI GRASSI COME COMBUSTIBILE O COME SOLVENTE"

L. RIASSUNTO

L'invenzione si riferisce all'uso come combustibile o come solvente, di una miscela comprendente uno o più esteri alchilici di acidi grassi ed uno o più esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato.



M. DISEGNO

USO DI UNA MISCELA DI ESTERI DI ACIDI GRASSI COME
COMBUSTIBILE O COME SOLVENTE.

POLIMERI EUROPA S.p.A.

Via Enrico Fermi, 4 - Brindisi

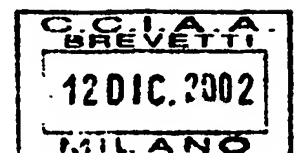
MI 2002A 002627

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce all'uso di una miscela comprendente uno o più esteri alchilici di acidi grassi ed uno o più esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato, come combustibile o come solvente.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce all'uso della suddetta miscela come combustibile per motori diesel o come solvente industriale convenzionale.

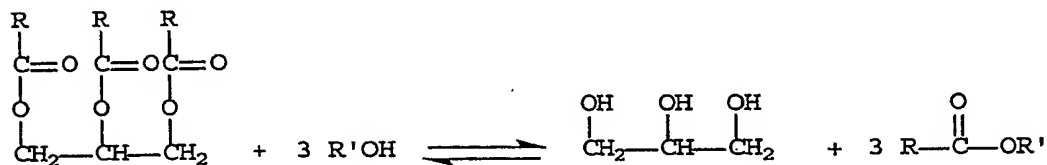
E' ben noto nello stato della tecnica l'impiego come combustibile per motori diesel di miscele di esteri alchilici, in particolare esteri metilici, di acidi grassi, derivati da materie prime di origine naturale, principalmente vegetale, quali olio di soia ed olio di colza (cosiddetto biodiesel: Hanna e al., "Biodiesel production: a review", Bioresource Technology, 70, 1-15, 1999). L'impiego del biodiesel ha trovato ampio consenso per i notevoli vantaggi che



offre sia dal punto di vista ambientale (utilizzo di materie prime rinnovabili, riduzione generalizzata delle emissioni allo scarico, assenza di zolfo) che motoristico (miglior lubricità).

Il biodiesel viene ottenuto insieme con la glicerina per transesterificazione di oli o grassi naturali, costituiti da trigliceridi di acidi grassi, con un alcool, generalmente metanolo od etanolo:

g31



dove:

- R rappresenta un radicale alchilico o alchenilico, mono o poliinsaturo, lineare, contenente da 8 a 22 atomi di carbonio;
- R' rappresenta un radicale alchilico lineare o ramificato, contenente da 1 a 8 atomi di carbonio, preferibilmente un radicale metile o etile.

L'abbondante coproduzione di glicerina legata alla produzione del biodiesel (oltre 100 g/kg di biodiesel) costituisce tuttavia un notevole onere tecnico ed economico.

Infatti da un lato la glicerina non trova adeguata collocazione e valorizzazione sul mercato, in misura tanto maggiore quanto più la produzione e l'uso del biodiesel si vanno espandendo; dall'altro la presenza nel biodiesel di glicerina residua tal quale, così come dei suoi derivati mono-, di- e trigliceridi, non è tollerata, per l'insorgere di problemi di smiscelamento e di sporcamento.

Per le ragioni sopra esposte è stato necessario fissare stretti limiti di specifica: in pratica, nel biodiesel, la glicerina libera deve essere inferiore a 0.02% in peso e la glicerina totale, cioè in forma sia libera che parzialmente o totalmente esterificata deve essere inferiore a 0.25% in peso. Ne consegue che il rispetto di tali limiti richiede complicate operazioni di separazione e purificazione.

E' stato ora trovato che è possibile utilizzare convenientemente come combustibile o come solvente, miscele comprendenti uno o più esteri alchilici di acidi grassi (biodiesel) ed uno o più esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato.

L'uso come combustibile o come solvente di tali miscele risulta oltremodo interessante in quanto queste possono essere ottenute attraverso un processo che consente di riutilizzare la glicerina co-generata

gph

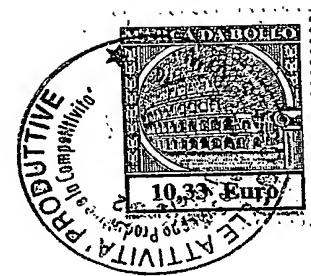
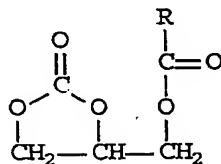
all'atto della produzione del biodiesel.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione l'uso come combustibile o come solvente, di una miscela comprendente uno o più esteri alchilici di acidi grassi di formula (I):



gpl

ed uno o più esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato, di formula (II):



dove:

- R rappresenta un radicale alchilico o alchenilico, mono o poliinsaturo, lineare, ramificato o ciclico, contenente da 4 a 24 atomi di carbonio, preferibilmente da 8 a 22 atomi di carbonio;
- R' rappresenta un radicale alchilico lineare, ramificato o ciclico, contenente da 1 a 8 atomi di carbonio, preferibilmente un radicale lineare o ramificato C₁-C₄, più preferibilmente un radicale

metile o etile.

Preferenzialmente, nella miscela gli esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato sono presenti in una percentuale in peso compresa tra 10 e 40 %.

Esempi di tali esteri sono rappresentati dagli esteri degli acidi caprilico, laurico, miristico, palmitico, stearico, oleico, linoleico, linolenico o loro miscele.


Come fonti dei suddetti esteri vengono impiegati convenientemente oli e grassi di origine naturale, prevalentemente di origine vegetale, come ad esempio l'olio di colza, l'olio di soia, l'olio di palma, l'olio di cocco, l'olio di girasole, l'olio di arachide, l'olio di semi di cotone, l'olio di sesamo od oli esausti di uso alimentare.

Le miscele oggetto dell'invenzione sono risultate idonee all'impiego come combustibili in motori a ciclo diesel dal punto di vista della combustione e motoristico in generale. Tali miscele infatti presentano tipicamente valori di potere calorifico pari a 36-37 MJ/Kg e valori di numero di cetano maggiori di 49, valori del tutto simili a quelli del biodiesel convenzionale.

In vista del loro elevato contenuto di ossigeno (dal 12% al 15% peso), superiore a quello del

biodiesel convenzionale (circa il 10% peso), e dell'assenza di contenuto di zolfo, si sono rivelate particolarmente efficienti nella riduzione delle emissioni di inquinanti quali l'ossido di carbonio, il biossido di zolfo, il benzene, gli altri idrocarburi incombusti e il particolato.

Inoltre le miscele oggetto dell'invenzione possiedono caratteristiche solventi uniche che ne fanno un solvente altamente ecocompatibile, non infiammabile, ad elevato punto di ebollizione e bassa tossicità, idoneo alla sostituzione di solventi industriali convenzionali, come il limonene e solventi derivati dal petrolio, attualmente utilizzati in un ampio numero di applicazioni.




Esempi di applicazioni sono la rimozione di grassi e oli da motori, da manufatti metallici, da forni; lo sgrassaggio delle pelli; la rimozione di adesivi e inchiostri; l'utilizzo come agente di rilascio nello stampaggio di manufatti metallici e di cemento; l'utilizzo come solvente e lubrificante nelle operazioni di taglio dei metalli; l'utilizzo come solvente per pitture a base olio.

Per l'utilizzo secondo gli scopi dell'invenzione le miscele oggetto dell'invenzione possono essere ulteriormente addizionate con esteri alchilici di

acidi grassi (biodiesel convenzionale).

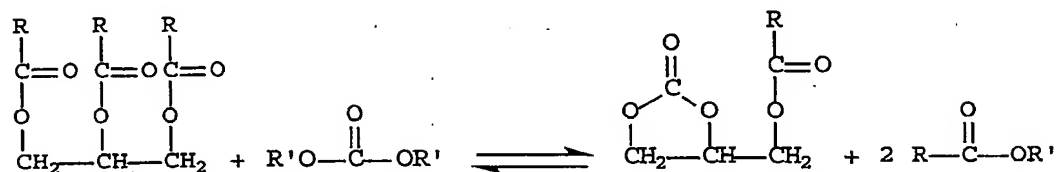
Nel caso dell'impiego come solvente le miscele possono essere usate tal quali oppure formulate con altri componenti come acqua e tensioattivi, mentre nel caso dell'impiego come combustibile per motori a ciclo diesel possono essere usate tal quali od addizionate al gasolio minerale, ad esempio addizionando 5-30 parti in volume di dette miscele a 95-70 parti in volume di gasolio, secondo quanto noto nello stato della tecnica per l'impiego del biodiesel.



Tali formulazioni possono inoltre comprendere quantità convenzionali di additivi per il miglioramento del numero di cetano, come perossidi o nitrati, di additivi per l'abbassamento del punto di scorrimento e per il controllo della viscosità e della lubricità, di agenti stabilizzanti, detergenti, antiossidanti, compatibilizzanti.

Le miscele dell'invenzione vengono ottenute in modo semplice e conveniente per reazione (transesterificazione) di uno o più esteri di acidi grassi della glicerina, in particolare un trigliceride, o una miscela di trigliceridi di acidi grassi, quali quelli contenuti in oli e grassi di origine naturale, con uno o più carbonati alchilici

in presenza di un catalizzatore basico, ad esempio mediante il procedimento descritto nella domanda internazionale di brevetto WO 93/09111:



dove R, uguali o diversi tra loro, ed R', pure uguali o diversi tra loro, hanno i significati prima illustrati.

La reazione è condotta in presenza di un catalizzatore, omogeneo od eterogeneo nel mezzo di reazione, costituito da una base inorganica od organica.

Esempi di basi che possono essere utilizzate sono alcossidi o carbonati di metalli alcalini, come ad esempio sodio metilato o potassio terz-butossido; una guanidina o una guanidina ciclica; una idrotalcite.

Il catalizzatore è generalmente impiegato in una quantità molare, calcolata rispetto all'estere della glicerina posto in reazione, compresa tra 1 e 10 %.

L'olio o il grasso di origine naturale e il

g38



dialchilcarbonato, utilizzati come reagenti, devono avere un basso contenuto di acqua, soprattutto se i catalizzatori impiegati sono alcossidi o carbonati di metalli alcalini. L'acqua favorisce infatti la reazione collaterale di saponificazione producendo saponi che abbassano la resa della reazione di transesterificazione.

Preferibilmente si procede all'estrazione dell'acqua dai reagenti che, quando necessario, viene eseguita prima dell'aggiunta del catalizzatore, per distillazione azeotropica con un solvente organico azeotropante, ad esempio un dialchilcarbonato quale dimetilcarbonato (DMC) o dietilcarbonato (DEC), un idrocarburo quale cicloesano, esano, eptano o toluene, un etere quale l'etere di metile e butile terziario o l'etere etilico.

Quando il dialchilcarbonato utilizzato nella sintesi della miscela dell'invenzione è DMC o DEC, preferibilmente il solvente azeotropante è il dialchilcarbonato stesso.

La distillazione azeotropica è generalmente condotta utilizzando una quantità di solvente azeotropante compresa tra il 2% e il 15 % peso dell'olio vegetale ad una temperatura compresa tra 50°C e 150°C e ad una pressione compresa tra 0.2 Ata

e 6 Ata.

L'olio o il grasso di origine naturale deve avere un basso contenuto di acidi grassi liberi, preferibilmente non superiore a 1 mg KOH/g, per evitare l'eccessivo consumo di catalizzatore e l'eccessiva formazione di saponi, che riducono la resa di transesterificazione.

La reazione è generalmente condotta ad una temperatura compresa tra 60°C e 150°C per tempi compresi tra 1 e 24 ore, utilizzando un rapporto molare del carbonato alchilico rispetto all'estere della glicerina posto in reazione compreso tra 1 e 6.

Preferibilmente il carbonato alchilico è utilizzato in eccesso assumendo anche la funzione di solvente di reazione. La reazione può essere condotta in batch, in semicontinuo od in continuo sotto atmosfera di azoto o sotto pressione autogena, generalmente compresa tra 1 Ata e 6 Ata.

Il prodotto viene isolato e purificato mediante tecniche convenzionali quali la neutralizzazione e la successiva rimozione del catalizzatore per filtrazione oppure la separazione del catalizzatore in una fase liquida miscelata; la eventuale rimozione dell'eccesso di carbonato alchilico per

distillazione; il lavaggio con acqua o acidi acquosi; l'estrazione con un solvente organico, ad esempio un idrocarburo quale l'esano, il cicloesano o l'eptano, un etere quale l'etere etilico o l'etere di metile e butile terziario, un dialchilcarbonato.

Quando i trigliceridi utilizzati nella reazione sono quelli presenti in oli di origine vegetale, come olio di soia o olio di colza, le miscele oggetto dell'invenzione sono alla temperatura ambiente liquide e miscibili in tutte le proporzioni con gli idrocarburi ed i distillati del petrolio, quali le benzine ed in particolare i gasoli.

Gli esempi sotto riportati sono a scopo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

In tali esempi la reazione di transesterificazione è condotta in un reattore di vetro incamiciato, del volume di 5 litri, riscaldato per circolazione nella camicia di olio proveniente da un bagno termostatico. Tale reattore è munito di un condensatore raffreddato con acqua, di un agitatore meccanico, di un termometro, di un pescante per il prelievo dei campioni e di una colonna di distillazione in vetro a 15 piatti forati, del diametro interno di 2,5 cm. Nella testa della colonna

tutto il vapore viene condensato e solo una parte del liquido viene prelevato, al rapporto di riflusso stabilito tramite l'intervento di una valvola elettromagnetica.

Esempio 1

Al reattore precedentemente descritto vengono addizionati i seguenti reagenti: 2042 g (2.34 moli) di olio di soia e 782 g di dimetilcarbonato. Si avvia l'agitazione e si riscalda il reattore con un bagno termostatico ad olio alla temperatura di 115°C. Per eliminare l'acqua dai reagenti si distillano 150 g di dimetilcarbonato con un rapporto di riflusso pari a 2. Si lascia raffreddare a temperatura ambiente la miscela, che ora contiene 632 g di dimetilcarbonato (7.02 moli) e si aggiungono 21.6 g di una soluzione di sodio metossido al 30% peso in metanolo (0.12 mol di sodio metossido). Si riscalda nuovamente il reattore in modo da avere una temperatura interna di 90°C. Dopo circa 6 ore alla temperatura di 90°C la conversione dell'olio di soia è superiore al 99%. Si lascia raffreddare il reattore a temperatura ambiente e si addizionano 17.3 g di una soluzione di acido fosforico al 85% peso in acqua (0.15 moli di acido fosforico), allo scopo di neutralizzare il catalizzatore. Si lascia in agitazione per circa 30

4/3



minuti e successivamente si trasferisce la miscela in un apparato costituito da un pallone e da un condensatore di Claisen dove vengono allontanati, per distillazione alla temperatura di 80°C e alla pressione ridotta di 15 mbar, 368 g di un distillato avente la seguente composizione:

97.3 % peso di dimetilcarbonato, 2 % peso di metanolo e 0.7% peso di acqua.

L'analisi gascromatografica mostra la presenza nella miscela grezza di fondo del 1% peso di dimetilcarbonato (23.5 g), che viene per la maggior parte allontanato per ulteriore distillazione alla temperatura di 90°C e alla pressione di 2 mbar per un periodo di 2 ore. Si filtra il precipitato contenente fosfato monobasico di sodio, metilcarbonato del glicerolcarbonato, glicerolcarbonato e piccole quantità di esteri metilici di acidi grassi e di esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato. La miscela liquida grezza, del peso di 2248.7 g, ha la seguente composizione, determinata mediante analisi HPLC e ^{13}C NMR:

24.8 % peso di esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato, 71.4 % peso di esteri metilici di acidi grassi, 1.2 % peso di glicerolcarbonato, 1.8% peso di metilcarbonato del glicerolcarbonato, 0.17 %

peso di digliceridi, 0.19 % peso di trigliceridi e 0.4% peso di dimetilcarbonato.

Dalla miscela ottenuta, che è liquida a temperatura ambiente, si separa lentamente per precipitazione il metilcarbonato del glicerolcarbonato.

Tale miscela può essere utilizzata senza ulteriori trattamenti nella formulazioni di solventi che contengono componenti in grado di permettere la solubilizzazione del metilcarbonato del glicerolcarbonato.

Per tutte le altre applicazioni la miscela deve essere ulteriormente purificata.

Esempio 2

Purificazione della miscela grezza

La miscela grezza viene diluita in un imbuto separatore con 1 litro di etere di metile e butile terziario (MTBE) e lavata con 3 porzioni da 500 ml di acqua distillata. I lavaggi acquosi vengono poi estratti con 500 ml di MTBE. Le due fasi organiche in MTBE vengono combinate e concentrate per distillazione del MTBE in un evaporatore rotante alla temperatura di 80°C e alla pressione minima di 15 mbar. L'analisi gascromatografica mostra la presenza nella miscela residua di 1.5% peso di MTBE, che viene allontanato per ulteriore distillazione alla

gph

temperatura di 90°C e alla pressione di 2 mbar. La miscela residua, del peso di 2113.8 g ha la seguente composizione, determinata mediante analisi HPLC e ¹³C NMR:

25.6 % peso di esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato, 73.56 % peso di esteri metilici di acidi grassi, 0.4 % peso di metilcarbonato del glicerolcarbonato, 0.07 % peso di glicerolcarbonato, 0.17 % peso di digliceridi e 0.20 % peso di trigliceridi.

Tale miscela è caratterizzata dalle seguenti proprietà chimico fisiche:

densità (20°C) (g/ml)	0.904
viscosità (20°C) (Cst)	9.7
viscosità (40°C) (Cst)	5.6
punto di scorrimento (°C)	-2
punto di infiammabilità (°C) (vaso chiuso)	>120
temperatura ebollizione (°C) (da TGA)	>300
ceneri solfatate (% peso)	0.0016
tensione interfacciale (20°C) (mN/m)	31.3
numero acido (mg KOH/Kg)	0.3
contenuto di sodio (mg/Kg)	<0.5
contenuto di fosforo (mg/Kg)	<3
acqua (mg/Kg)	200
numero di cetano	50.1

potere calorifico superiore (MJ/Kg)	38.77
potere calorifico inferiore (MJ/Kg)	36.305

Esempio 3

Al reattore precedentemente descritto, in cui viene esclusa la colonna di distillazione, vengono addizionati i seguenti reagenti: 2034.5 g (2.33 moli) di olio di soia, 636 g (7.07 moli) di dimetilcarbonato e 16.7 g di 1,5,7- triazabicciclo [4.4.0] dec-5-ene (0.12 moli). Si avvia l'agitazione e si riscalda il reattore con un bagno termostatico ad olio in modo da avere una temperatura interna di 80°C. Dopo circa 6 ore alla temperatura di 80°C la conversione dell'olio di soia è superiore al 99%.

Si lascia raffreddare il reattore a temperatura ambiente. Durante il raffreddamento la miscela di reazione si separa in due fasi; una inferiore del peso di 171.4 g e una superiore del peso di 2515.8 g. La fase inferiore ha la seguente composizione, determinata mediante analisi HPLC e ¹³C NMR:

9.7 % peso di 1,5,7- triazabicciclo [4.4.0] dec-5-ene,
12.9 % peso di dimetilcarbonato, 3.3 % peso di metanolo, 28.9 % peso di glicerolcarbonato, 26.9 % peso di metilcarbonato del glicerolcarbonato, 1.5 % peso di bis carbonato del glicerolcarbonato, 3.4 % peso di esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato

4/31



e 13.4 % peso di esteri metilici di acidi grassi.

La fase superiore viene trasferita in un apparato costituito da un pallone e da un condensatore di Claisen dove vengono allontanati, per distillazione alla temperatura di 80°C e alla pressione ridotta di 15 mbar, 340.8 g di dimetilcarbonato. L'analisi gascromatografica mostra la presenza nella miscela grezza di fondo del 1% peso di dimetilcarbonato (21.8 g), che viene per la maggior parte allontanato per ulteriore distillazione alla temperatura di 90°C e alla pressione di 2 mbar per un periodo di 2 ore. La miscela grezza, del peso di 2161.8 g, ha la seguente composizione, determinata mediante analisi HPLC e ¹³C NMR:

23.6 % peso di esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato, 73.8 % peso di esteri metilici di acidi grassi, 0.5 % peso di glicerolcarbonato, 1.4 % peso di metilcarbonato del glicerolcarbonato, 0.16 % peso di digliceridi, 0.18 % peso di trigliceridi e 0.4 % peso di dimetilcarbonato.

Dalla miscela ottenuta, che è liquida a temperatura ambiente, si separa lentamente per precipitazione il metilcarbonato del glicerolcarbonato.

Tale miscela può essere utilizzata senza ulteriori trattamenti nella formulazioni di solventi che

431

contengono componenti in grado di permettere la solubilizzazione del metilcarbonato del glicerolcarbonato.

Per tutte le altre applicazioni la miscela grezza deve essere ulteriormente purificata utilizzando la procedura illustrata nell'esempio II.

La miscela proveniente dal trattamento di purificazione, del peso di 2053.7 g ha la seguente composizione, determinata mediante analisi HPLC e ^{13}C NMR:

24 % peso di esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato, 75.2 % peso di esteri metilici di acidi grassi, 0.4 % peso di metilcarbonato del glicerolcarbonato, 0.08 % peso di glicerolcarbonato, 0.16 % peso di digliceridi, 0.19 % peso di trigliceridi.

Tale miscela è caratterizzata dalle seguenti proprietà chimico fisiche:

densità (20°C) (g/ml)	0.902
viscosità (20°C) (Cst)	9.42
viscosità (40°C) (Cst)	5.53
punto di scorrimento (°C)	-2
punto di infiammabilità (°C) (vaso chiuso)	>120
temperatura ebollizione (°C) (da TGA)	>300
tensione interfacciale (20°C) (mN/m)	30.9

acqua (mg/Kg)

220

numero di cetano

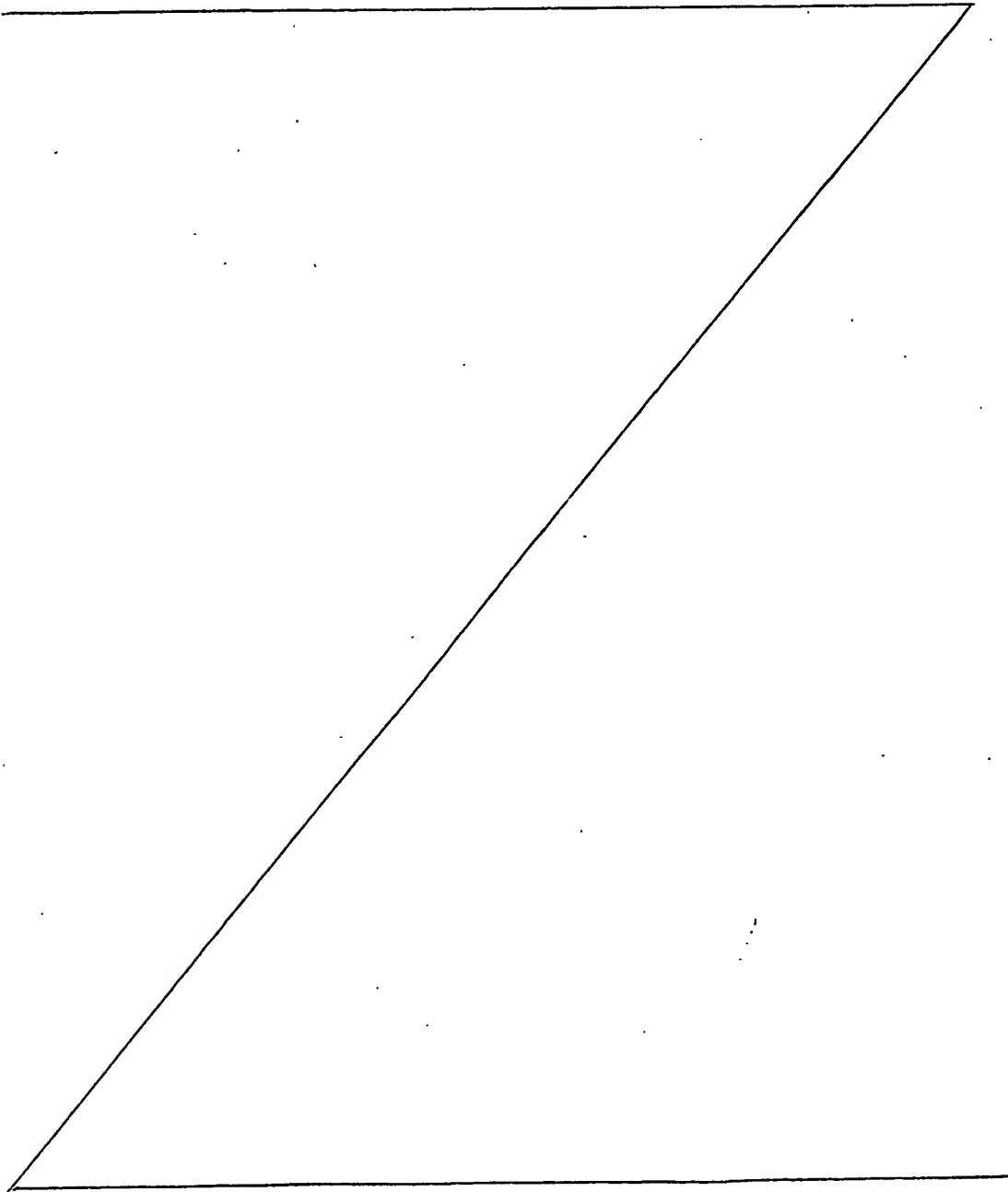
49.0

potere calorifico superiore (MJ/Kg)

38.705

potere calorifico inferiore (MJ/Kg)

36.26



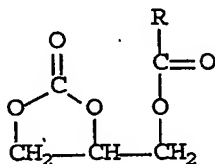
g/h

RIVENDICAZIONI

1. Uso come combustibile o come solvente di una miscela comprendente uno o più esteri alchilici di acidi grassi di formula (I):



ed uno o più esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato, di formula (II):




dove:

- R rappresenta un radicale alchilico o alchenilico, mono o poliinsaturo, lineare, ramificato o ciclico, contenente da 4 a 24 atomi di carbonio.
 - R' rappresenta un radicale alchilico lineare, ramificato o ciclico, contenente da 1 a 8 atomi di carbonio.
2. Uso secondo la rivendicazione 1 in cui negli esteri di formula (I) e (II):
- R rappresenta un radicale alchilico o



alchenilico, mono o poliinsaturo, lineare, ramificato o ciclico, contenente da 8 a 22 atomi di carbonio;

- R' rappresenta un radicale alchilico lineare o ramificato, contenente da 1 a 4 atomi di carbonio.

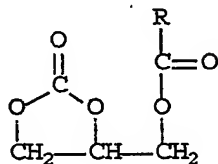
3. Uso secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui gli esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato sono presenti nella miscela in una percentuale, in peso, compresa tra 10 e 40%.
 4. Uso secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, come combustibile per motori a ciclo diesel.
 5. Composizioni combustibili comprendenti la miscela di esteri come definita nelle rivendicazioni da 1 a 3, addizionata a gasolio minerale.
 6. Composizioni combustibili comprendenti la miscela di esteri come definita nelle rivendicazioni da 1 a 3 ed almeno un additivo per combustibili.
 7. Uso secondo le rivendicazioni 1,2 o 3 come solvente industriale convenzionale.
 8. Composizioni solventi comprendenti la miscela di esteri come definita nelle rivendicazioni
- 

1,2 o 3, formulata unitamente ad acqua e tensioattivi.

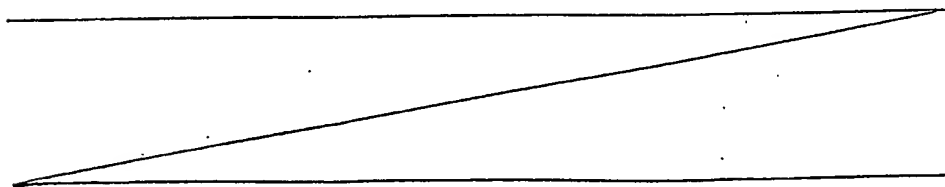
9. Processo per la preparazione di una miscela comprendente uno o più esteri alchilici di acidi grassi di formula (I):

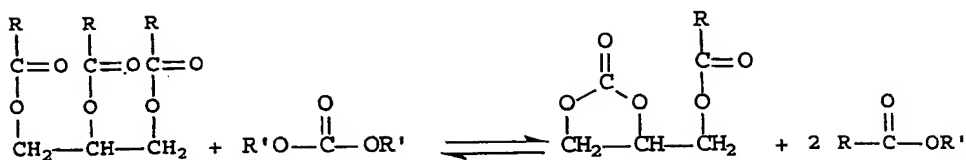


ed uno o più esteri di acidi grassi del glicerolcarbonato, di formula (II):



dove R, uguali o diversi tra loro, ed R', pure uguali o diversi tra loro, hanno i significati prima illustrati, comprendente la reazione in assenza di acqua di uno o più esteri di acidi grassi della glicerina, con uno o più carbonati alchilici, in presenza di un catalizzatore basico, secondo il seguente schema di reazione :





e la purificazione della miscela ottenuta mediante neutralizzazione, rimozione del catalizzatore, lavaggio con acqua o acidi acquosi e, infine, l'estrazione con un solvente organico.

10. Processo secondo la rivendicazione 9 in cui, prima dell'aggiunta del catalizzatore, si procede all'estrazione dell'acqua dai reagenti mediante distillazione azeotropica con un solvente organico azeotropante.
11. Processo secondo la rivendicazione 10 in cui quando il carbonato alchilico posto a reagire è il dimetilcarbonato o il dietil carbonato, il solvente azeotropante è costituito dagli stessi dialchilcarbonati.

Milano, 12 DIC. 2002

GZ



Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

